

Гидрирование древесины и этаноллигнина пихты водородом в сверхкритическом этаноле в присутствии бифункционального катализатора Ru/C

А.С. Казаченко,¹ С.В. Барышников,¹ А.С. Чудина,¹ Ю.Н. Маляр,^{1,2} В.В. Сычев,¹
О.П. Таран,^{1,2} Л. Дьякович,³ Б.Н. Кузнецов,^{1,2}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», ул. Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: bnk@icct.ru

²Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

³IRCELYON, 2 av. Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex, Lyon (France)

Аннотация

Изучено влияние бифункционального катализатора, содержащего нанодисперсные частицы рутения на окисленном углеродном носителе Сибунит, на выход и состав продуктов в процессах гидрирования древесины пихты и этаноллигнина пихты в среде сверхкритического этанола при температуре 250 °С.

В присутствии катализатора Ru/C конверсия этаноллигнина возрастает с 85 до 98 мас.%, выход жидких продуктов – с 75 до 85 мас.%, выход газов – в 1,5 раза, а выход твердых продуктов снижается с 14 до 2,8 мас.%.

Рутениевый катализатор повышает конверсию древесины пихты на 12,5 мас.%, но не влияет на выход жидких продуктов. В его присутствии выход твердого остатка уменьшается на 12,5 мас.%, а выход газов увеличивался в 2,5 раза.

Вместе с тем, рутениевый катализатор интенсифицирует процесс гидродеоксигенации жидких продуктов, способствует снижению их средней молекулярной массы с 1174 г/моль до 827 г/моль и образованию мономерных и димерных соединений с молекулярной массой около 193 г/моль и 426 г/моль соответственно. Твердый остаток каталитического гидрирования содержит 70,1 мас.% целлюлозы. Таким образом, применение Ru/C катализатора в процессе гидрирования древесины пихты позволяет осуществить восстановительное фракционирование древесной биомассы на твердый целлюлозный продукт, жидкие и газообразные продукты из лигнина и гемицеллюлоз.

Ключевые слова: древесина пихты, этаноллигнин, катализатор, Ru/C, сверхкритический этанол, гидрирование, состав продуктов.

Введение

В течение последнего десятилетия международное научное сообщество осуществляет интенсивный поиск подходов к эффективной переработке лигнина, т.к. продуманное использование этого единственного возобновляемого источника ароматических соединений на планете может существенно повысить экономическую эффективность переработки растительных биоресурсов [1-3]. Наряду с этим проводятся исследования по созданию интегрированных каталитических процессов глубокой переработки биомассы (биорефайнери) в биотоплива и химические продукты.

Традиционные процессы, реализованные на предприятиях ЦБК и в гидролизной промышленности, позволяют отделить полисахариды (холоцеллюлозу) от лигнина, который в ходе варки полимеризуется, взаимодействует с серой, и становится устойчивым для дальнейшей переработки. Это обстоятельство, а также использование коррозионно-активных и экологически опасных минеральных кислот в качестве катализаторов делает традиционные процессы делигнификации малоприменимыми для создания на их основе новых технологий комплексной переработки биомассы. Использование твердых кислотных катализаторов решает задачу разделения продуктов и катализатора и повышает экологическую безопасность процессов переработки биомассы [4-6].

Наиболее перспективные интегрированные процессы каталитической переработки биомассы включают, в качестве ключевой стадии, ее фракционирование на целлюлозу, сахара и лигнин, дальнейшей конверсией которых получают разнообразные химические продукты и жидкие биотоплива [7, 8]. Одним из щадящих методов выделения лигнина считается экстракция лигноцеллюлозных материалов легкокипящими органическими растворителями либо их смесями с водой в интервале температур 180-200 °С (органосольвентная варка) [9, 10]. Получаемые таким методом органосольвентные лигнины, не содержат серу и имеют более высокую реакционную способность в условиях термокаталитического процесса, по сравнению с традиционными техническими лигнинами.

Однако в ходе процесса выделения органосольвентного лигнина происходят процессы вторичной полимеризации (реполимеризации), приводящие к увеличению его молекулярной массы и уменьшению реакционной способности, а выходы лигнина получаемого в результате органосольвентной варки не превышают 80% [9, 11]. Эти обстоятельства снижают выходы ценных мономерных продуктов из лигнинов и общую экономическую эффективность переработки биомассы, а, следовательно, стимулируют

исследования направленные на разработку одностадийных методов извлечения и каталитической деполимеризации лигнина, исключаящих дополнительную стадию его выделения из раствора.

Каталитическое восстановительное фракционирование является новым направлением в переработке растительной биомассы [12, 13]. Этот подход позволяет объединить фракционирование лигноцеллюлозной биомассы, каталитическую деполимеризацию лигнина и стабилизацию низкомолекулярных продуктов. Процесс деполимеризации лигнина осуществляется в присутствии металлических катализаторов закрепленных на устойчивых носителях (Pd/C, Ni-Ренея, Ni/C, Ni/Al₂O₃) в среде водорода или восстанавливающего агента [14-16]. Продуктом процесса восстановительного каталитического фракционирования биомассы является лигниновая нефть, содержащая фенольные мономеры, димеры и олигомеры, а холоцеллюлоза остается в твердом остатке. Наиболее распространенными растворителями являются спирты (метанол, этанол, пропанол, бутанол) и смеси вода/органический растворитель, такие как вода/диоксан и вода/этанол.

В процессе органосольвентной варки и каталитического фракционирования спирты выступают не только в роли растворителей, но и как реагентами. Они алкилируют и восстанавливают промежуточные продукты термической дефрагментации лигнина, что приводит к снижению выходов продуктов реакций реполимеризации [17-19]. Конверсия лигнинов в присутствии твердых катализаторов Ru/C, Pt/C, Rh/C, ZnPd/C, Ni/C в атмосфере водорода приводит к существенному увеличению степени деполимеризации и увеличению выходов мономерных и димерных продуктов, по сравнению с терморастворением лигнинов биомассы в алифатических спиртах без катализаторов.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование процессов термического и термокаталитического гидрирования древесины и этаноллигнина пихты с целью установления влияния катализатора, а также углеводных компонентов на конверсию лигнина, выходы газообразных, жидких, твердых продуктов и молекулярно-массовое распределение жидких продуктов. В качестве бифункционального катализатора использовался нанодисперсный Ru закрепленный на мезопористом графитоподобном углеродном носителе Сибунит -4®, содержащем кислотные функциональные группы на поверхности. Катализатор 3% Ru/C на окисленном Сибуните, показал хорошие каталитические свойства в деполимеризации и гидрогенолизе этаноллигнина березы [20, 21].

Экспериментальная часть

Подготовка образцов древесины пихты

В работе использовали древесину пихты, содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 45,7 – целлюлозы; 25,3 – лигнина; 17,7 – гемицеллюлоз; 6,2 – экстрактивных веществ; 0,5 – золы. Древесину измельчали до размеров частиц менее 1 мм и обессмоливали (в соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1105), затем высушивали при 80 °С до влажности менее 1 мас. %.

Обессмоленные воздушно-сухие опилки древесины измельчали на вибростенде ВР-2. Извлечение этаноллигнина из древесины осуществляли экстракцией смесью этанол-вода и последующим осаждением холодной водой по методике [22].

Приготовление катализатора Ru/C

Катализатор готовили на графитоподобном углеродном носителе Сибунит-4® измельченном в фарфоровой ступке. Использовалась фракция с размером частиц 56–96 мкм. Носитель окисляли влажным воздухом в течение 4 ч при 450 °С [23]. Катализатор, содержащий 1% рутения, готовили методом пропитки углеродного носителя по влагоемкости водным раствором нитразилнитрата рутения с последующим восстановлением в водороде [24].

Характеристика катализатора 1% Ru/C: размер частиц $\langle d \rangle$ – 1 нм, объем пор – 0,54 см³/г, диаметр пор – 5,9 нм, $S_{\text{ВЕТ}} = 368$ м²/г [21].

Гидрирование этаноллигнина и древесины пихты

Процесс гидрирования исследовали в автоклаве ChemRe SYStem R-201 (Корея) объемом 300 мл. В реактор загружали 50 мл этанола, 5,0 г субстрата и 0,5 г катализатора. Затем автоклав герметично закрывали и продували аргоном для удаления воздуха. Подавали водород, начальное давление которого составляло 4 МПа. Реакцию проводили при постоянном перемешивании со скоростью 800 об/мин при температуре 250 °С в течение 3 часов. Рабочее давление в реакторе составляло от 10,4 до 13,8 МПа для этаноллигнина, от 8,6 до 9,5 МПа для древесины. После завершения реакции и охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры газообразные продукты собирали в газометр, измеряли их объем и устанавливали состав методом газовой хроматографии (ГХ). Затем продукты реакции количественно выгружали из автоклава вымыванием этанолом, полученную смесь жидких и твердых продуктов разделяли фильтрованием.

В экспериментах с древесиной твердый остаток промывали этанолом до тех пор, пока растворитель не становился бесцветным. Из этанольного продукта удаляли растворитель на ротормном испарителе, продукт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре и определяли выход жидких продуктов по формуле 1 (мас.%):

$$\text{Выход жидких продуктов} = \frac{\text{масса жидких продуктов (г)}}{\text{масса исходной навески древесины (г)}} \times 100\% \quad (1)$$

После экстракции твердый остаток высушивали до постоянной массы при 80 °С, затем экстрагировали его водой в Сокслете в течение 2 часов для определения выхода водорастворимых веществ, которые анализировали методом газовой хроматографии (ГХ). Твердый остаток сушили при температуре 80 °С до постоянного веса. Выход водорастворимых веществ определяли по разности веса твердых остатков после экстракции этанолом и водой по формуле 2 (мас.%):

$$\text{Выход водорастворимых продуктов} = \frac{\text{масса тв. остатка после промывки этанолом (г)} - \text{масса тв. остатка после водной экстракции (г)}}{\text{масса исходной навески древесины (г)}} \times 100\% \quad (2)$$

Выход твердого остатка рассчитывали по формуле 3 ((мас.%):

$$\text{Выход твердых продуктов} = \frac{\text{масса тв. остатка после экстракции водой (г)} - \text{масса катализатора (г)}}{\text{масса исходной навески древесины (г)}} \times 100\% \quad (3)$$

Суммарный выход газообразных продуктов рассчитывали по формуле 4 (мас.%):

$$\text{Выход газов} = \frac{\text{масса газообразных продуктов (г)}}{\text{масса исходной навески древесины (г)}} \times 100\% \quad (4)$$

Конверсию древесины рассчитывали по формуле 5 (мас.%):

$$\text{Конверсия древесины} = \frac{\text{масса исходной навески древесины (г)} + \text{масса катализатора (г)} - \text{масса твердых продуктов (г)}}{\text{масса исходной навески древесины (г)}} \times 100\% \quad (5)$$

В экспериментах с этанолигнином твердый продукт экстрагировали этанолом в аппарате Сокслета до тех пор, пока растворитель не становился бесцветным. Из этанольного экстракта удаляли растворитель на ротормном испарителе, продукт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре и определяли выход жидких продуктов по формуле 6 (мас.%):

$$\text{Выход жидких продуктов} = \frac{\text{масса жидких продуктов (г)}}{\text{органическая масса лигнина (г)}} \times 100\% \quad (6)$$

Выход твердого остатка определяли после удаления растворителя под вакуумом (1 мм рт. ст.) и высушивания при 80°С до постоянного веса (мас.%):

$$\text{Выход твердый остаток} = \frac{\text{масса твердого остатка (г)} - \text{масса катализатора (г)}}{\text{органическая масса лигнина (г)}} \times 100\% \quad (7)$$

Суммарный выход газообразных продуктов рассчитывали по формуле 8 (мас. %):

$$\text{Выход газов} = \frac{\text{масса газообразных продуктов (г)}}{\text{органическая масса лигнина (г)}} \times 100\% \quad (8)$$

Конверсию лигнина рассчитывали по формуле 9 (мас. %):

$$\text{Конверсия лигнина} = \frac{\text{масса лигнина (г)} + \text{масса катализатора (г)} - \text{масса твердого остатка (г)}}{\text{органическая масса лигнина (г)}} \times 100\% \quad (9)$$

Исследование продуктов гидрирования древесины пихты

Состав газообразных продуктов термопревращения древесины пихты в сверхкритическом этаноле определяли методом ГХ на хроматографе «Кристалл 2000 М» («Хроматек», Россия) с детектором по теплопроводности. Газ-носитель гелий (расход 15 мл/мин). Температура детектора 170°C. Для анализа СО и СН₄ использовали колонку с цеолитом NaX (3м*2 мм) в изотермическом режиме при температуре 60°C. Анализ СО₂ и углеводородных газов проводили на колонке с Porapak Q в режиме: 1 мин – 60°C и далее повышение температуры до 180 °C со скоростью 10 °C/мин.

Твердый остаток древесины анализировался на содержание гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина. Содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте устанавливали с использованием 72%-ной серной кислоты в модификации Комарова [25], гемицеллюлоз – гидролизом 2%-ной соляной кислоты по методу Макэна и Шоорли [26].

Средневесовую молекулярную массу (Mw), среднечисловую молекулярную массу (Mn) и полидисперсность образцов бионефти определяли с помощью метода гельпроникающей хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение проводили на колонке PLgel Mixed-E с использованием в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана, стабилизированного 250 ppm ВНТ. Калибровка колонки осуществлялась с использованием полидисперсных стандартов полистирола (Agilent, США) Скорость подачи элюента 1 мл/мин, объемом вводимой пробы 100 мкл. Перед анализом образцы растворяли в ТГФ (1 мг/мл) и фильтровали через 0,45 мкм мембранный ПТФЭ-фильтр (Millipore). Сбор и обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS.

Элементный состав древесины и жидких продуктов её превращения определяли с использованием анализатора HCNS-O EAFLAS HTM 1112 («Thermo Quest»).

Результаты и обсуждение

Каталитическое гидрирование этаноллигнина (ЭЛ) древесины пихты в сверхкритическом этаноле

Результаты экспериментов по гидрированию этаноллигнина в этаноле без катализатора и в присутствии катализатора Ru/C представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1. Конверсия и выход продуктов гидрирования этаноллигнина и древесины пихты при 250 °С, продолжительности процесса 3 часа и рабочем давлении 9,0 МПа

Субстрат	Катализатор	Конверсия, мас, %	Выход тв, фракции, мас, %	Выход жидк, фракции, мас, %	Выход газов, мас, %	Выход водораств, соединений, мас, %	Выход летучих (до 100 °С) соединений, мас, %*
Этаноллигнин	Без катализ.	86,0	14,0	75,0	4,7	—	6,1
Этаноллигнин	Ru/C	98,2	1,8	85,0	6,7	—	6,4
Древесина	Без катализ.	52,0	48,0	31,0	4,8	4,9	8,1
Древесина	Ru/C	64,5	35,5	30,9	12,1	3,8	14,7

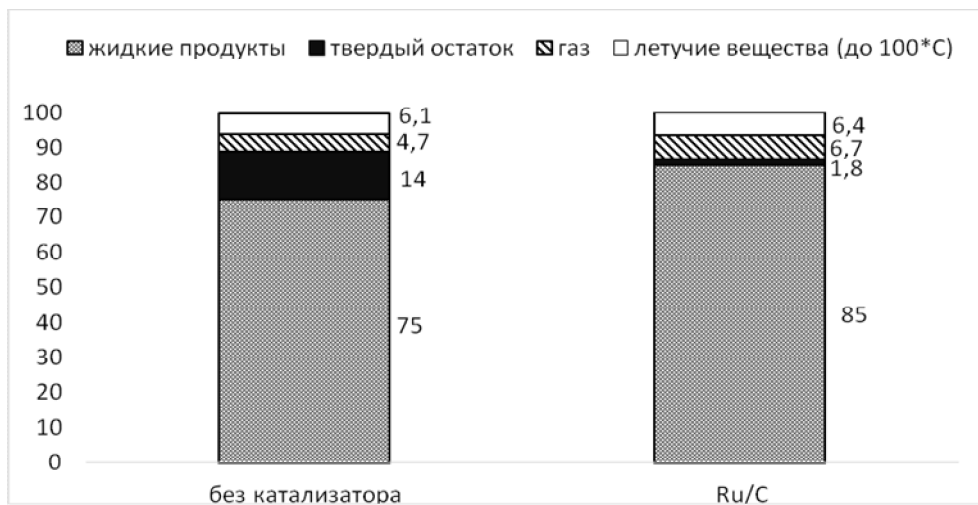


Рис. 1. Выход продуктов гидрирования этаноллигнина пихты при 250 °С, продолжительности процесса 3 часа и рабочем давлении 9,0 МПа

Конверсия без катализатора составила 86 мас.% от исходного лигнина, выход жидких продуктов – 75 мас.%, твердых продуктов – 14 мас.%. Конверсия этаноллигнина в присутствии катализатора Ru/C возрастала до 98 мас.%, выход жидких продуктов – до 85 мас.%, твердых продуктов уменьшался до 1,8 мас.%. Твердые продукты образуются в результате протекания реакций реполимеризации активных интермедиатов,

образующихся при термической конверсии лигнина. В присутствии металлического катализатора и водорода в реакционной среде происходит стабилизация низкомолекулярных продуктов, что приводит к резкому падению выхода твердых продуктов (более чем в 7 раз). Выход соединений летучих до 100 °С в присутствии катализатора изменяется незначительно. Выход газообразных продуктов, основными компонентами которых являются оксиды углерода и метан, в присутствии катализатора примерно в полтора раза выше, чем в его отсутствии. В присутствии катализатора основной компонент газовой фракции – монооксид углерода, без катализатора – углекислый газ, выход метана в присутствии катализатора несколько увеличился. Отметим, что в присутствии катализатора в составе газообразных продуктов наблюдалась высокая концентрация паров воды. Суммарное увеличение выходов и состава газообразных продуктов в присутствии бифункционального катализатора можно объяснить следующими причинами. На кислотных центрах катализатора интенсифицируются реакции гидролиза сложноэфирных связей между фрагментами лигнина и последующего декарбоксилирования образующихся кислот с выделением CO₂, а на металлических центрах – реакции декарбонилирования кетонов Хибберта, образующихся в результате кислотно-катализируемой деполимеризации лигнина [11], а также гидрокрекинга метоксифенолов и фенолов [27, 28] с выделением CO, метана и воды, соответственно.

Каталитическое гидрирование древесины пихты в сверхкритическом этаноле

Измельченную древесину пихты гидрировали в условиях, аналогичных условиям гидрирования этаноллигнина пихты. Результаты экспериментов (табл. 1, рис. 2) показали, что в отсутствие катализатора конверсия древесины составила 52 мас.%, выход жидких продуктов – 31 мас.%, твердой фракции – 48 мас.%. Выход газов оказался близким к значению, полученному для процесса гидрирования этаноллигнина (4,8 мас.%). В присутствии рутениевого катализатора конверсия древесины возросла на 12,5 мас.%, выход жидких продуктов, при этом, оставался практически неизменным, а выход твердой фракции уменьшался на 12,5 мас.%. Одновременно наблюдалось увеличение выхода: газообразных продуктов примерно в 2,5 раза, веществ кипящих до 100 °С в примерно 1,8, а выход водорастворимых соединений незначительно уменьшился. В данном эксперименте, также наблюдалась значительно более высокая концентрация паров воды в газовой фазе, по сравнению с экспериментом без катализатора, что может быть обусловлено реакциями дегидратации сахаров и их производных на кислотных центрах катализатора.

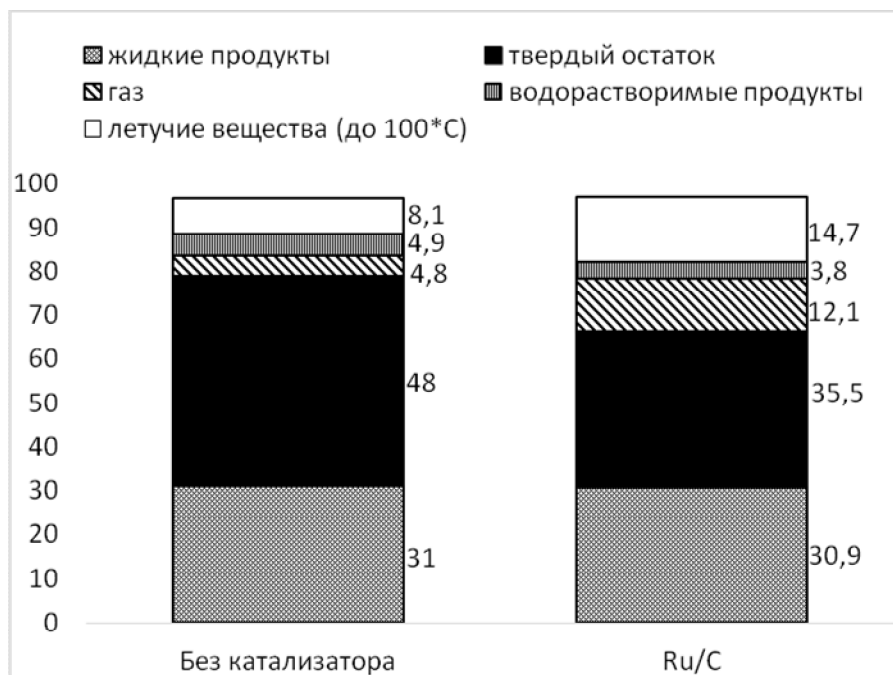


Рис 2. Выход продуктов гидрирования древесины пихты при 250 °С, продолжительности процесса 3 часа и рабочем давлении 9,0 МПа

Можно предположить, что повышение конверсии древесины в присутствии катализатора происходит за счет вовлечения в процесс углеводной составляющей древесины (целлюлозы и гемицеллюлоз), т.к. используемый для приготовления катализатора носитель достаточно эффективно применялся для процесса одностадийного гидролиза-дегидратации целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ [29]. В условиях проводимого нами процесса (присутствие Ru и H₂, 250 °С) полисахариды с большой вероятностью могут превращаться в низшие полиолы (этиленгликоль, пропиленгликоль и др.) [30, 31], которые будут входить в состав жидкой фазы. Также на катализаторе возможно протекание более глубокой деполимеризация лигнина, экстрагированного из биомассы сверхкритическим этанолом.

Анализ продуктов гидрирования древесины пихты

По данным химического анализа твердый остаток древесины после гидрирования состоял в основном из целлюлозы (до 65,5 мас.%) и лигнина (до 30,5 мас.%). В присутствии катализаторов содержание целлюлозы в твердом остатке возросло до 70,1 мас.% при одновременном снижении содержания лигнина до 27,5 мас.% (табл. 2). Содержание гемицеллюлоз в твердых продуктах не превышало 2–3 мас.%. Отметим, что лигнин, выделяемый из твердого продукта, по внешнему виду существенно отличался от лигнина Класона. Это свидетельствует о протекании процессов реполимеризации, особенно в эксперименте без катализатора, приводящих в образованию твердого псевдолигнина из активных интермедиатов деполимеризации лигнина.

Таблица 2. Состав твердого остатка, образующегося при гидрировании древесины пихты при 250 °С, продолжительности процесса 3 часа и рабочем давлении 9,0 МПа, мас. %

Катализатор	Состав, мас. %		
	ГЦ	Лигнин	Целлюлоза
Без катализатора	3.0	30.5	66.5
Ru/C	2.4	27.5	70.1

Результаты элементного анализа жидкого продукта приведены в таблице 3. Отметим, что полученные нами результаты о содержании основных биогенных элементов в древесине пихты практически не отличаются от литературных данных. Гидрирование древесины пихты приводит к существенной гидродеоксигенации жидких продуктов, на что указывает снижение в них содержания кислорода и повышение содержания водорода. Присутствие катализатора в реакционной среде интенсифицирует процессы гидродеоксигенации.

Таблица 3. Данные элементного анализа исходной древесины пихты и жидких продуктов, полученных при гидрировании древесины при 250 °С, продолжительности процесса 3 часа и рабочем давлении 9,0 МПа

Образец	С, мас. %	Н, мас. %	О, мас. %
Древесина пихты [32]	47,20	5,45	47,35
Исходная древесина пихты	48,51	5,73	45,76
Жидкие продукты некаталитического гидрирования	62,00	7,31	30,69
Жидкие продукты гидрирования в присутствии катализатора Ru/C	63,90	8,22	27,88

Анализ жидких продуктов гидрирования древесины пихты методом гелипроникающей хроматографии показал, что в процессе некаталитического гидрирования образуются соединения со среднемассовой молекулярной массой (M_w) 1174 г/моль и полидиперсностью 2,275. В присутствии катализатора наблюдалось

снижение среднемассовой молекулярной массы жидких продуктах (M_w) до 827 г/моль, при одновременном снижении полидисперсности до 1,914. В целом кривая молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных в присутствии катализатора, смещена в сторону более низких значений масс по сравнению с кривой молекулярно-массового распределения для жидких продуктов некаталитического гидрирования древесины. На кривой молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных в присутствии катализатора, отчетливо выделяется пик в области около 193 г/моль, который можно отнести к мономерным продуктам гидрирования лигнина. В области более высоких значений молекулярных масс наблюдаются пики около 426 г/моль и 1300-1500 г/моль, вероятно относящиеся к димерным и олигомерным продуктам (рис. 3).

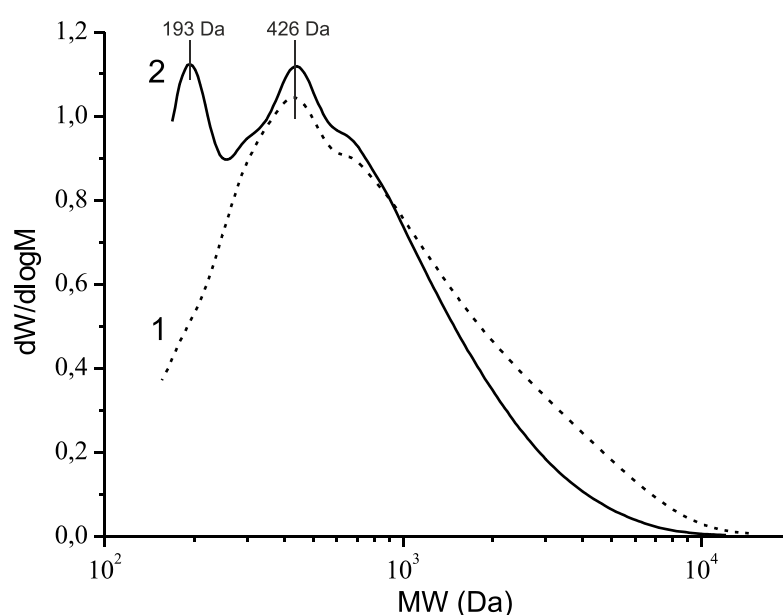


Рис. 3. Кривые молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных при гидрировании древесины пихты при 250 °С, продолжительности процесса 3 часа и рабочем давлении 9,0 МПа: 1 – без катализатора, 2 – Ru/C

Таким образом, применение Ru/C катализатора в процессе гидрирования древесины позволило не только увеличить конверсию лигнина, но и изменить состав жидких продуктов в сторону преимущественного образования мономеров и димеров. Жидкие продукты восстановительного фракционирования можно использовать для производства бисфенолов – перспективных компонентов экологически безопасных поликарбонатных пластиков и эпоксидных смол [33], а также перерабатывать в другие востребованные и перспективные химические соединения каталитическими методами [1]. Твердый остаток может быть использован для получения целлюлозы либо, гидролизован с целью получения других ценных продуктов (сахаров, полиолов и др.).

Заключение

Изучено влияние бифункционального катализатора, содержащего нанодисперсные частицы рутения на мезопористом графитоподобном углеродном носителе Сибунит, на выход и состав продуктов в процессах гидрирования древесины пихты и этаноллигнина пихты в среде сверхкритического этанола при температуре 250 °С.

В процессе некаталитического гидрирования этаноллигнина конверсия лигнина составляет 85 мас.%, выход жидких продуктов 75 мас.%, твердых продуктов 14 мас.%. Конверсия этаноллигнина в присутствии катализатора Ru/C возрастает до 98 мас.%, выход жидких продуктов до 85 мас.%, а выход твердых продуктов снижается до 2,8 мас.%. При этом выход газообразных продуктов возрастает в 1,5 раза вследствие интенсификации на кислотных и металлических центрах катализатора реакций декарбоксилирования, декарбонилирования и гидрокрекинга с выделением CO₂, CO и CH₄.

В присутствии рутениевого катализатора конверсия древесины возрастает на 12,5 мас.%, выход жидких продуктов, при этом, остался практически неизменным, а выход твердой фракции уменьшается на 12,5 мас.%. Одновременно наблюдается увеличение выхода: газообразных продуктов примерно в 2,5 раза.

В присутствии катализатора содержание целлюлозы в твердом остатке возрастает до 70,1 мас.% при одновременном снижении содержания лигнина до 27,5 мас.%. Содержание гемицеллюлоз в твердых продуктах не превышает 2–3 мас.%.

Присутствие катализатора в реакционной среде интенсифицирует процесс гидродеоксигенации. Анализ молекулярно-массового распределения показал, что в процессе некаталитического гидрирования образуются соединения со средней молекулярной массой (Mw) 1174 г/моль и полидисперсностью 2,275. В присутствии катализатора наблюдается снижение средней молекулярной массы жидких продуктов до 827 г/моль, при одновременном снижении полидисперсности до 1,914. На кривой молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных в присутствии катализатора присутствует пик в области 193 г/моль, который можно отнести к мономерным продуктам гидрирования лигнина, а также пики в области 426 г/моль и 1300–1500 г/моль, вероятно относящиеся к димерным и олигомерным продуктам.

Таким образом, применение Ru/C катализатора в процессе гидрирования древесины пихты позволяет не только увеличить конверсию лигнина, но и изменить состав жидких продуктов в сторону преимущественного образования мономеров и димеров. Катализатор также позволяет осуществить восстановительное фракционирование древесной биомассы на твердый целлюлозный продукт с содержанием целлюлозы более 70 мас.%, жидкие и газообразные продукты из лигнина и гемицеллюлоз.

Благодарности

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 18-53-16001 НЦНИЛ_a) в рамках Международного научного объединения «Биомасса» между Францией и Россией и базового проекта № 0356-2016-0505 (V.46.4.2) Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы.

Список литературы

1. Sun Z., Fridrich B., de Santi A., Elangovan S., Barta K. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals // *Chemical Reviews*. 2018. V. 118, № 2. C. 614-678. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00588.
2. Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S. F., Beckham G. T., Sels B. F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading // *Chemical Society Reviews*. 2018. V. 47, № 3. C. 852-908. doi:10.1039/C7CS00566K.
3. Taran O. P., Gromov N. V., Parmon V. N. CHAPTER 2 Catalytic Processes and Catalyst Development in Biorefining // *Sustainable Catalysis for Biorefineries* / Frusteri F. et al. The Royal Society of Chemistry, 2018. – C. 25-64. doi: 10.1039/9781788013567-00025.
4. Wang J., Xi J., Wang Y. Recent advances in the catalytic production of glucose from lignocellulosic biomass // *Green Chemistry*. 2015. V. 17, № 2. C. 737-751. doi:10.1039/C4GC02034K.
5. Yamaguchi A., Sato O., Mimura N., Shirai M. Catalytic production of sugar alcohols from lignocellulosic biomass // *Catalysis Today*. 2016. V. 265. C. 199-202. doi: 10.1016/j.cattod.2015.08.026.
6. Zakzeski J., Bruijninx P. C. A., Jongerius A. L., Weckhuysen B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals // *Chemical Reviews*. 2010. V. 110, № 6. C. 3552-3599. doi:10.1021/cr900354u.
7. Dagle V. L., Smith C., Flake M., Albrecht K. O., Gray M. J., Ramasamy K. K., Dagle R. A. Integrated process for the catalytic conversion of biomass-derived syngas into transportation fuels // *Green Chemistry*. 2016. V. 18, № 7. C. 1880-1891. doi:10.1039/C5GC02298C.
8. Xu J., Xie X., Wang J., Jiang J. Directional liquefaction coupling fractionation of lignocellulosic biomass for platform chemicals // *Green Chemistry*. 2016. V. 18, № 10. C. 3124-3138. doi:10.1039/C5GC03070F.
9. Johansson A., Aaltonen O., Ylinen P. Organosolv pulping — methods and pulp properties // *Biomass*. 1987. V. 13, № 1. C. 45-65. doi: 10.1016/0144-4565(87)90071-0.
10. Zhang K., Pei Z., Wang D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review // *Bioresource Technology*. 2016. V. 199. C. 21-33. doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.102.
11. Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M. T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P. C. A., Weckhuysen B. M. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. V. 55, № 29. C. 8164-8215. doi: 10.1002/anie.201510351.
12. Galkin M. V., Samec J. S. M. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery // *ChemSusChem*. 2016. V. 9, № 13. C. 1544-1558. doi:10.1002/cssc.201600237.

13. Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S. F., Schutyser W., Sels B. F. Lignin-first biomass fractionation: the advent of active stabilisation strategies // *Energy & Environmental Science*. 2017. V. 10, № 7. C. 1551-1557. doi:10.1039/C7EE01298E.
14. Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yu W., Xu J. Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation-hydrogenolysis process // *Energy and Environmental Science*. 2013. V. 6, № 3. C. 994-1007. doi:10.1039/c2ee23741e.
15. Galkin M. V., Samec J. S. M. Selective Route to 2-Propenyl Aryls Directly from Wood by a Tandem Organosolv and Palladium-Catalysed Transfer Hydrogenolysis // *ChemSusChem*. 2014. V. 7, № 8. C. 2154-2158. doi:10.1002/cssc.201402017.
16. Ferrini P., Rinaldi R. Inside Cover: Catalytic Biorefining of Plant Biomass to Non-Pyrolytic Lignin Bio-Oil and Carbohydrates through Hydrogen Transfer Reactions (Angew. Chem. Int. Ed. 33/2014) // *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. V. 53, № 33. C. 8526-8526. doi:10.1002/anie.201406305.
17. Kuznetsov B. N., Sharypov V. I., Chesnokov N. V., Beregovtsova N. G., Baryshnikov S. V., Lavrenov A. V., Vosmerikov A. V., Agabekov V. E. Lignin conversion in supercritical ethanol in the presence of solid acid catalysts // *Kinetics and Catalysis*. 2015. V. 56, № 4. C. 434-441. doi:10.1134/s0023158415040114.
18. Macala G. S., Matson T. D., Johnson C. L., Lewis R. S., Iretskii A. V., Ford P. C. Hydrogen Transfer from Supercritical Methanol over a Solid Base Catalyst: A Model for Lignin Depolymerization // *ChemSusChem*. 2009. V. 2, № 3. C. 215-217. doi: 10.1002/cssc.200900033.
19. Galkin M. V., Smit A. T., Subbotina E., Artemenko K. A., Bergquist J., Huijgen W. J. J., Samec J. S. M. Hydrogen-free catalytic fractionation of woody biomass // *ChemSusChem*. 2016. V. 9, № 23. C. 3280-3287. doi:10.1002/cssc.201600648.
20. Аюшеев А. Б., Таран, О.П., Афиногенова, И.И., Мищенко, Т.И., Шашков, М.В., Сашкина, К.А., Семейкина, В.С., Пархомчук, Е.В., Агабеков, В.Е., Пармон, В.Н. Деполимеризация органосольвентного лигнина березы в среде сверхкритического этанола в присутствии твердых катализаторов. // *Журнал СФУ. Химия*. 2016. V. 9, № 3. C. 353-370. doi: 10.17516/1998-2836-2016-9-3-353-370.
21. Чикунов А. С., Шашков, М.В., Пестунов, А.В., Казаченко, А.С., Мищенко, Т.И., Таран, О.П. Гидрогенолиз этанолигнина березы в среде сверхкритического этанола в присутствии бифункциональных Ru- и Ni-содержащих катализаторов, закрепленных на окисленном углеродном носителе // *Журнал СФУ. Химия*. 2018. V. 11, № 1. C. 131-150. doi: 10.17516/1998-2836-0064.
22. Quesada-Medina J., López-Cremades F. J., Olivares-Carrillo P. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the δ -value theory // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101, № 21. C. 8252-8260. doi. 10.1016/j.biortech.2010.06.011.
23. Taran O. P., Polyanskaya E. M., Ogorodnikova O. L., Descorme C., Besson M., Parmon V. N. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxics in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized sibunit samples // *Catalysis in Industry*. 2010. V. 2, № 4. C. 381-386. doi: 10.1134/S2070050410040136.
24. Taran O. P., Descorme C., Polyanskaya E. M., Ayusheev A. B., Besson M., Parmon V. N. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxics in aqueous solutions. III: Wet air oxidation of phenol over oxidized carbon and Ru/C catalysts // *Catalysis in Industry*. 2013. V. 5, № 2. C. 164-174. doi: 10.1134/S2070050413020104.
25. Sluiter J. B., Ruiz R. O., Scarlata C. J., Sluiter A. D., Templeton D. W. Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 1. Review and Description of Methods // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010. V. 58, № 16. C. 9043-9053. doi:10.1021/jf1008023.
26. Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking. Springer Series in Wood Science / Eds. Sjöström E., Alén R./ Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.
27. Boonyasuwat S., Omotoso T., Resasco D. E., Crossley S. P. Conversion of Guaiacol over Supported Ru Catalysts // *Catalysis Letters*. 2013. V. 143, № 8. C. 783-791. doi:10.1007/s10562-013-1033-3.

28. Omotoso T., Boonyasuwat S., Crossley S. P. Understanding the role of TiO₂ crystal structure on the enhanced activity and stability of Ru/TiO₂ catalysts for the conversion of lignin-derived oxygenates // *Green Chemistry*. 2014. V. 16, № 2. C. 645-652. doi:10.1039/c3gc41377b.
29. Gromov N. V., Medvedeva T. B., Taran O. P., Bukhtiyarov A. V., Aymonier C., Prosvirin I. P., Parmon V. N. Hydrothermal Solubilization–Hydrolysis–Dehydration of Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural Over Solid Acid Carbon Catalysts // *Topics in Catalysis*. 2018. V. 61, № 18. C. 1912-1927. doi:10.1007/s11244-018-1049-4.
30. Hirano Y., Sagata K., Kita Y. Selective transformation of glucose into propylene glycol on Ru/C catalysts combined with ZnO under low hydrogen pressures // *Applied Catalysis A: General*. 2015. V. 502. C. 1-7. doi: 10.1016/j.apcata.2015.05.008.
31. Ribeiro L. S., Órfão J. J. M., Pereira M. F. R. Insights into the effect of the catalytic functions on selective production of ethylene glycol from lignocellulosic biomass over carbon supported ruthenium and tungsten catalysts // *Bioresource Technology*. 2018. V. 263. C. 402-409. doi: 10.1016/j.biortech.2018.05.034.
32. Boakye P., Lee C. W., Lee W. M., Woo S. H. The Cell Viability on Kelp and Fir Biochar and the Effect on the Field Cultivation of Corn // *Clean Technology*. 2016. V. 22, № 1. C. 29-34. doi:10.7464/ksct.2016.22.1.029.
33. Koelewijn S. F., Cooreman C., Renders T., Andecochea Saiz C., Van den Bosch S., Schutyser W., De Leger W., Smet M., Van Puyvelde P., Witters H., Van der Bruggen B., Sels B. F. Promising bulk production of a potentially benign bisphenol A replacement from a hardwood lignin platform // *Green Chemistry*. 2018. V. 20, № 5. C. 1050-1058. doi:10.1039/c7gc02989f.